



TITLE:

黒リンの電子構造と物性について  
(計算機による固体相転移の研究, 科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

森田, 章; 朝比奈, 秀夫; 金田, 千穂子; 吉田, 博

---

CITATION:

森田, 章 ...[et al]. 黒リンの電子構造と物性について(計算機による固体相転移の研究, 科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(6): 63-68

ISSUE DATE:

1982-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90503>

RIGHT:

# 黒リンの電子構造と物性について

東北大理 森田章 朝比奈秀夫 金田千穂子  
吉田博

## §1. 序

V族元素リンの常温常圧での最も安定な構造は黒リンである。黒リンは層状結晶のナロギャップ半導体であることから、色々の面自性物性が期待できる。また、圧力を加えると黒リンは半導体からヒ素型構造の半金属へ、さらに単純立方構造の金属へと興味ある相転移を示す。これらの興味ある事実にもかかわらず、その単結晶が得られなため、黒リンの諸物性の実験的研究のほとんどが多結晶に限られていた。

我々は、この数年黒リンに着目し、その電子構造の理論的研究も行なってきたが、その結果を検証すべき単結晶についての実験データが皆無という状態であった。しかし最近、我が国で黒リンの単結晶の育成が可能になり、黒リン単結晶についての測定データがぼつぼつ出はじめ、黒リンの物性の実験的・理論的研究のたいなる発展が期待される情勢になってきた。

このレポートでは、§2で黒リンに関するこれまでの実験データの主なものを紹介し、§3で我々の計算結果を簡単に紹介することとする。

## §2. 黒リンに関する実験的研究

### 2.1 結晶構造

黒リンの結晶は、基本胞に原子4個を含む層状構造で、その構造パラメータは表1に示されている。<sup>1)</sup> 各層は図1に示されるようなひだ状をなしていて、各原子は3配位の共有結合で化学結合論的には飽和している。従って層間の相互作用はファンデルワールス的である。図2は隣り合った2層の投影図である。

黒リンは加圧すると約80 kbarで層状構造の半導体からヒ素型(A7)構造の半金属相に転移する。更に加圧すると約100 kbarで単純立方構造の金属相に相転移する。<sup>2)</sup> この金属相

図1

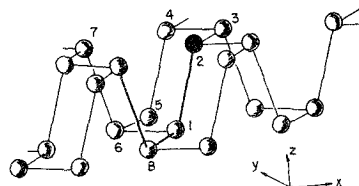


Fig. 1. A part of an infinite puckered layer of phosphorus atoms.

表1

Table I. Crystal structure parameters of black phosphorus at room temperature.<sup>3)</sup>

a	3.314 Å	Lattice constants in orthorhombic system
b	10.478 Å	
c	4.376 Å	
d <sub>1</sub>	2.224 Å	Bond lengths
d <sub>2</sub>	2.244 Å	
α <sub>1</sub>	96.34°	Bond angle between two d <sub>1</sub> 's
α <sub>2</sub>	102.09°	Bond angle between d <sub>1</sub> and d <sub>2</sub>
u	0.08056	Crystal structural parameters see eqs. (1) and (3) in the text.
v	0.10168	

図2

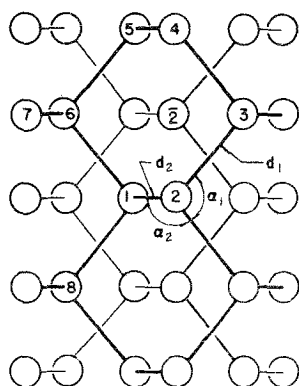


図3

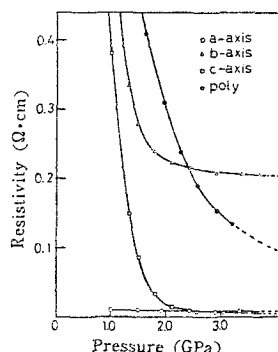


Fig. 12 Effect of pressure on the electrical resistivity of single crystals of black phosphorus at room temperature

は、 $T_c = 6 \sim 4 \text{ K}$ の超伝導体であることが報告されている。<sup>3)</sup>

## 2.2 電気伝導

多結晶についての測定<sup>4)</sup>から、ギャップ  $E_g \approx 0.3 \text{ eV}$  のナロー・ギャップ半導体、固有温度領域の伝導がp型、ギャップエネルギーの圧力依存性が  $dE_g/dp \approx -2.51 \times 10^{-2} \text{ eV/kbar}$  であることがわかっている。<sup>5)</sup>

最近、単結晶についての測定がいくつか報告されている。<sup>6)</sup> それによると、電気伝導度は大きな異方性 ( $\rho_a \ll \rho_c \leq \rho_b$ ) を示し、かつ  $\rho_c$  と  $\rho_b$  の圧力依存性が大きい (図3)。

## 2.3 光学的性質

表-2 Frequency of  $\Gamma$  optical phonons ( $\text{cm}^{-1}$ ).

	exp. <sup>2)</sup>	cal.
<u>Raman Frequency</u>		
$\Gamma_1^+ (A_g)$	471	473.4
	365	368.3
$\Gamma_2^+ (B_{2g})$	436	433.2
	230	227.4
$\Gamma_3^+ (B_{1g})$	195	196.8
$\Gamma_4^+ (B_{3g})$	441	441.1
<u>Infrared</u>		
$\Gamma_4^- (B_{3u})$	470	464.9
$\Gamma_3^- (B_{1u})$	$\approx 200 (255)$	254.5
<u>Inactive</u>		
$\Gamma_1^-$		410.7

単結晶薄膜について予備的測定が行なわれている段階<sup>6)</sup>で、本格的な研究はこれからである。

## 2.4 格子振動

$\Gamma$ 点の9個の光学的フォノンのうち6個のラマン活性と2個の赤外活性のフォノンの観測がなされている。<sup>7)</sup> それらの測定結果を表2に示す。

低温の格子比熱の測定が行なわれている。<sup>8)</sup> その結果によると、格子比熱は  $T \sim 6 \text{ K}$  あたりで  $T^3$  法則からの層状構造 (2次元性) に起因すると考えられる偏差を示す。  $T^3$  領域から求めたデバイ温度は  $\theta = 330 \text{ K}$  である。

### §3. 黒リンの電子構造(理論)

#### 3.1 黒リン単一層(2次元)のバンド構造

TB法で計算した単一層のバンド構造を図4に示す。価電子帯の下の方の準位は、リンの3sに由来するs-バンドである。価電子帯の上部と伝導帯の下部は、それぞれ共有結合にあづかるリンの3p準位の結合及び反結合軌道に対応し、そのエネルギー分離は $\Gamma$ 点で最小で約2 eVである。

単一層のバンド構造に層間の相互作用を導入すると、 $\Gamma$ 点でのギャップ準位の波動関数と相互作用との考察から、価電子帯の上部のエネルギーは $\Gamma$ 点線(ブリルアン帯域を図5に示す)上に沿って上向き、伝導帯の底のそれは下向きの分散を示すことがわかる。従って、黒リンのバンド構造は $\Gamma$ 点で直接バンドギャップを持つことが期待される。

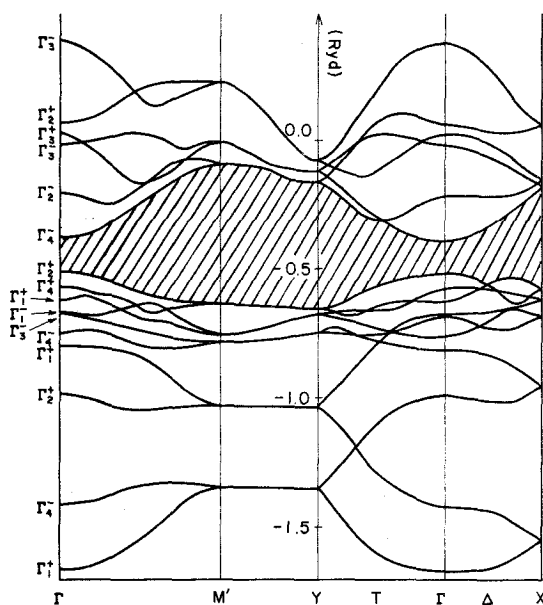


Fig. 5. The energy bands for the single puckered black phosphorus layer.

図4

#### 3.2 黒リンのバンド構造

セルフコンシステント擬ポテンシャル法で求めたバンド構造を図6に示す。交換及び相関ポテンシャルにはX $\alpha$ 法を用い、ギャップエネルギーが実験値  $E_g = 0.3$  eV に一致するように  $\alpha = 0.8$  とした。エネルギー準位の圧力係数を求めるため、計算は8 kbarの圧力のもとでの結晶構造に対しても行った。

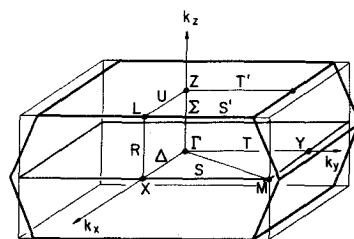


Fig. 3. The Brillouin zone of black phosphorus. The rectangle on the  $k_x k_y$ -plane represents the two-dimensional Brillouin zone of the single puckered layer.

図5

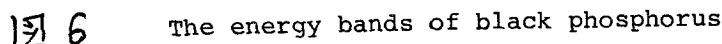


表3 Calculated effective masses ( $m$  is the free electron mass).

表4 Energy-band pressure coefficients. (in  $10^{-2}$  eV/kbar).

	calc.	obs.
$dE_g/dp$	-2.35	-2.51
$dE_c/dp$	-1.41	
$dE_v/dp$	0.94	

$E_{II}$  は  $\Sigma$  に対しては禁制である。これは予備的な実験結果<sup>6)</sup>と定性的に一致する。

### 3.3 圧力による相転移

我々は黒リン構造の安定性及び圧力による相転移を説明するため、種々の結晶構造についての結晶エネルギーを密度の関数として、擬ポテンシャルを用いた構造展開法で計算した。結果を図7に実線で示してある。図の縦軸の単位は Ryd. per valence electron である。自由原子のエネルギーを図の上の方に水平線 ( $-2.5988$ )、常温常圧での黒リン結晶のエネルギーの測定値は点 (a) で示してある。図に示されるように、高密度では SC 構造が最も安定となり実験結果と一致する。SC-A7 (ヒ素型) の転移圧の計算値は  $P_t \approx 100$  kbar で実験の  $\sim 110$  kbar と大体一致する。しかし振動的な構造展開法の範囲では、最も安定な構造は黒リン構造ではなく A7 構造となる。この点を改善するために我々は、セルフコンシステント擬ポテンシャル法を用いて常温常圧での実験の黒リン構造での結晶エネルギーを計算した。その結果は図に点 (d) で示されている。この結果は、黒リンの凝集エネルギー ( $-2.5988 + 2.6493 = 0.0505$  Ry/els) の約 95% を説明する。

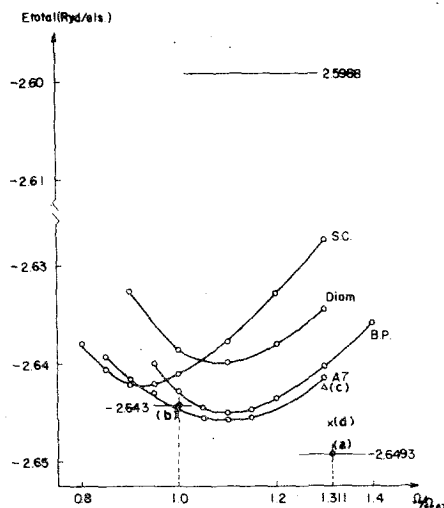


図7

### 3.4 黒リンの格子振動

黒リンの格子振動を計算するために我々は次のようなモデルを採用した。

- 1) 層内: 主要な結合が共有結合であることを考慮して、共有結合カポテンシャルモデル<sup>9)</sup>を採用し、bond stretching, bond angle等のパラメータ6個を導入する。これで層内のオ10隣接原子までの相互作用が一応考慮される。
- 2) 層間: 相互作用がファンデルワールス的であるので、中心カポテンシャルを仮定し、層間のオ2隣接までを考慮する。これは4個のパラメータで表わされる。

以上の10個のカ定数のパラメータをラマン及び赤外スペクトルから求められた8個の光学的フォノンの振動数を再現し、かつ弾性論から導かれる弾性定数の対称性に関する2つの条件式<sup>10)</sup>が満たされるよう

に決定する。表2に光学的フォノンの振動数の実測値と計算値の比較が示されている。大体1%の範囲内で両者は一致している。

このようにして求められた力定数を用いて格子振動の分散曲線を計算した。この分散曲線に基づいて計算される低温比熱から求められたデバイ温度は320.7 K、他方比熱測定から求められた実測値は334 K<sup>8)</sup>であり、両者の一致は良好である。表5に圧縮率についての実験値と計算結果を示す。計算結果は  $K_x \approx K_z \gg K_y$  を示し、この傾向は実験結果と一致する。しかし定量的には計算値の方が3倍程度大きい。

理論を改善するためには、単結晶についての音速と中性子散乱による分散曲線の測定が強く望まれる。

表-5 Compressivirity<sup>11)</sup>  
( $\times 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ )

	exp.	cal.	cal./exp.
$K_x$	12.1	29.7	2.45
$K_y$	1.5	5.6	3.73
$K_z$	15.1	33.7	2.23

### References

- 1) A. Brown and S. Rundquist: Acta Cryst. 19(1965)684.
- 2) J.C. Jamieson: Science 139(1963)129.
- 3) J. Witting and B.T. Matthias: Science 160(1968)994.
- 4) R.W. Keyes: Phys. Rev. 92(1953)580; D. Warschauer: J. Appl. Phys. 34(1963)1853.
- 5) Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi and S. Tanuma: Physica 105B(1981)99; K. Shirotani, R. Maniwa, H. Sato, A. Fukizawa, N. Sato, Y. Maruyama, T. Kaziwara, H. Inokuchi and S. Akimoto: 化学と工業 Vol. 34 No. 10 (1981).
- 6) Y. Kondo: private communication.
- 7) J.S. Lannin and B.V. Shanabrook: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43, Phys. of Semicond. 1978 (Edinburgh) p. 643; S. Sugai, T. Ueda and K. Murase: J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)3356.
- 8) 小林興男, 城谷一民, 森田章: 日本物理学会1981年秋の分科会(新潟大学)
- 9) H.L. McMcerry et al: J. Phys. Chem. Solid 28(1967)2359.
- 10) K. Huang: Proc. Roy. Soc. A203(1950)178.
- 11) R.J. Riedner, S.R. Srinivasa, L. Cartz, T.G. Worlton, R. Klinger and R. Beyerlein: AIP Conf. No. 17 Thermal Expansion 1973 ed. R.E. Taylor and G.L. Denman (American Institute of Physics, 1974) 8.